



AC

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 08 069 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 F 7/08**  
C 07 F 5/02  
C 04 B 35/58  
C 04 B 35/56  
C 08 G 79/08  
C 08 L 85/04

②① Aktenzeichen: 101 08 069.7  
②② Anmeldetag: 20. 2. 2001  
④③ Offenlegungstag: 22. 8. 2002

DE 101 08 069 A 1

⑦① Anmelder:  
Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der  
Wissenschaften e.V., 80539 München, DE  
  
⑦④ Vertreter:  
Weickmann & Weickmann, 81679 München

⑦② Erfinder:  
Jäschke, Thomas, Dipl.-Chem., 70195 Stuttgart, DE;  
Jansen, Martin, Prof. Dr., 71229 Leonberg, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Hochtemperaturstabile Siliciumborcarbidnitridkeramiken aus Silylalkylborazinen, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung
- ⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Silylalkylboranen mit dem Strukturmerkmal Si-C-B, neue molekulare Silylalkylborane, neue molekulare Silylalkylborazine, neue Oligo- und Polyborocarbosilazane, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung sowie Siliciumborcarbidnitridkeramiken und ein Verfahren zu deren Herstellung.

DE 101 08 069 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Silylalkylboranen mit dem Strukturmerkmal Si-C-B, neue molekulare Silylalkylborane, neue molekulare Silylalkylborazine, neue Oligo- und Polyborocarbosilane, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung sowie kohlenstoffreiche Siliciumborcarbidnitridkeramiken und ein Verfahren zu deren Herstellung.

[0002] Die Herstellung nichtoxidischer multinärer Keramiken über die Vernetzung molekularer Vorläufer ist von herausragender Bedeutung. Keramische Materialien hoher Reinheit und mit einer homogenen Elementverteilung auf atomarer Ebene lassen sich derzeit nur über diesen Weg herstellen. Über herkömmliche Synthesewege, wie z. B. Festkörperreaktion, sind solche Materialien nicht zugänglich.

[0003] Besondere Bedeutung haben die Nitrid- und Carbidnitrid-Keramiken mit Bor und Silicium erlangt. Sie besitzen eine hohe thermische Stabilität und Oxidationsbeständigkeit und zeigen eine ausgeprägte Kristallisationshemmung. Die thermische Beständigkeit der Keramiken in diesem quaternären System läßt sich durch den zusätzlichen Einbau von Kohlenstoff in das keramische Netzwerk erhöhen. Solche Materialien sind hervorragend für den Hochtemperatureinsatz unter atmosphärischen Bedingungen geeignet und können als Bulkmaterial, als keramische Fasern in Verbundwerkstoffen, in Form von Beschichtungen zur Anwendung kommen oder für Mikrostrukturverfahren eingesetzt werden.

[0004] In Patent DE 41 07 108 A1 wird die Synthese des Einkomponentenvorläufers Trichlorsilylaminodichlorboran (TADB,  $\text{Cl}_3\text{Si-NH-BCl}_2$ ) beschrieben, der nach Vernetzung mit Methylamin und anschließender Pyrolyse im Inertgasstrom zu einer Keramik der ungefähren Zusammensetzung  $\text{SiBN}_3\text{C}$  führt. Der darin enthaltene Kohlenstoff stammt aus der Methylgruppe des Vernetzungsreagenz Methylamin.

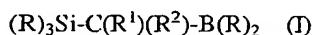
[0005] Ein Nachteil dieses Verfahrens liegt in der geringen Variationsmöglichkeit des Kohlenstoffgehalts, der hier nur durch eine längere Alkylgruppe im Vernetzungsreagenz gesteuert werden kann. Diese Alkylgruppe geht jedoch während der Pyrolyse in Form von flüchtigen Kohlenwasserstoffen verloren oder führt zu unerwünschten Graphitausscheidungen in der Keramik.

[0006] Das Patent WO 98/45302 beschreibt die Herstellung kohlenstoffreicher Keramiken im Si/B/N/C-System aus einem Einkomponentenvorläufer, der eine verzweigte Kohlenstoffbrücke zwischen den Elementen Bor und Silicium besitzt. Auf diese Weise lassen sich kohlenstoffreichere Keramiken synthetisieren. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die Einkomponentenvorläufer eine Alkylgruppe an der Kohlenstoffbrücke aufweisen, die bei der Pyrolyse in Form von flüchtigen Kohlenwasserstoffen verloren gehen kann.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines einfachen Verfahrens, das Einkomponentenvorläufer in hohen Ausbeuten liefert und die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist. Insbesondere sollen durch das Verfahren auch Vorläuferverbindungen ohne verzweigte Alkylgruppen zugänglich sein, die dann zu amorphen oder teilkristallinen kohlenstoffreichen Keramiken weiterverarbeitet werden können.

[0008] Eine weitere Aufgabe bestand darin, amorphe Si/B/N/C-Keramiken mit verbesserter Hochtemperatur- und Oxidationsbeständigkeit bereitzustellen.

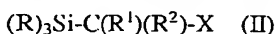
[0009] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I):



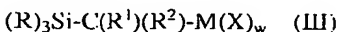
worin jeweils unabhängig R einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen, Wasserstoff, Halogen,  $\text{NR}'\text{R}''$  oder  $\text{OR}'$  darstellen, wobei  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen bedeuten und

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen, Wasserstoff, Halogen,  $\text{NR}'\text{R}''$  oder  $\text{OR}'$  darstellen, wobei  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen darstellen.

[0010] Bei diesem Verfahren wird ein Silan der allgemeinen Formel (II)



worin X Halogen bedeutet, mit einem Metall M, z. B. einem Alkalimetall wie Na, K und insbesondere Li, einem Erdalkalimetall, insbesondere Mg, oder einem Übergangsmetall wie etwa Cu, Zn, Cd, Hg umgesetzt. Die Reaktion erfolgt bei Temperaturen, bei denen im Wesentlichen keine Polymerisation stattfindet, insbesondere unterhalb  $50^\circ\text{C}$  und besonders bevorzugt zwischen  $0^\circ\text{C}$  und  $15^\circ\text{C}$  in einem aprotischen organischen Lösungsmittel und liefert ein Silan der allgemeinen Formel (III)



wobei  $w = 0$  ist, wenn M ein einwertiges Metall ist, und

wobei  $w$  eine ganze Zahl  $\geq 1$  entsprechend der Wertigkeitsstufe von M minus 1 ist, wenn M ein mehrwertiges Metall ist.

[0011] Die Verbindung (III) kann einerseits wie oben beschrieben direkt aus einer Verbindung der Formel (II) mit einem Metall hergestellt werden, wenn ein Metall mit ausreichender Reaktivität eingesetzt wird, z. B. Li, Na, K, Mg, Cu, Zn, Cd, Hg. Andererseits kann die Verbindung (III), worin M ein Metall ist, das nicht ausreichend reaktiv für eine effiziente direkte Alkylierung ist, z. B. Sn, auch in zwei Stufen hergestellt werden. In der ersten Stufe wird eine Verbindung (III) mit einem direkt reaktiven Metall erzeugt, die dann in einer zweiten Stufe mit dem nicht direkt reaktiven Metall "ummetalliert" wird. Das Metall kann zum Beispiel in Form von Metallspänen oder bevorzugt als Pulver eingesetzt werden.

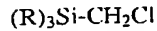
[0012] Anschließend wird die Verbindung der allgemeinen Formel (III) bei Temperaturen unterhalb  $50^\circ\text{C}$  und bevorzugt bei Temperaturen zwischen  $-50^\circ\text{C}$  und  $0^\circ\text{C}$  mit einem Boran der allgemeinen Formel

Y-B(R)<sub>2</sub>

wobei R wie oben definiert ist und Y Halogen, NRR' oder OR' darstellt, wobei R' und R" unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet, umgesetzt.

[0013] Es ist auch möglich, den Silylalkylrest der Formel (III) zunächst auf ein anderes Metall zu übertragen und dann die Umsetzung mit dem Boran durchzuführen.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird eine Chlormethyl-Silanverbindung der Formel



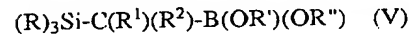
wobei R jeweils unabhängig die für das allgemeine Verfahren angegebenen Bedeutungen haben kann, in einer Grignard-Reaktion mit Magnesium-Pulver metalliert und anschließend mit dem Halogenboran umgesetzt.

[0015] Die Metallierung der Chlormethyl-alkylchlorsilane der allgemeinen Formel  $(R_n)(Cl_{3-n})Si(CH_2Cl)$  mit  $n = 0; 1; 2; 3$ ; R = C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkyl, Vinyl, Phenyl, Wasserstoff, Halogen, Alkylaminogruppen N(R')(R''), Alkyloxygruppen OR' mit R', R" unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Vinyl, Phenyl, Wasserstoff oder Halogen kann z. B. in Diethylether oder Tetrahydrofuran erfolgen.

[0016] Bevorzugt wird das Silan der allgemeinen Formel (III) mit mindestens einem Alkyloxychlorboran YB(R<sup>3</sup>)(R<sup>3'</sup>) umgesetzt, worin Y Cl bedeutet und R<sup>3</sup> und R<sup>3'</sup> unabhängig voneinander einen C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy- oder Phenyloxyrest darstellen.

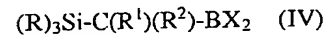
[0017] Die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Halogenborane YB(R<sup>3</sup>)(R<sup>3'</sup>) sind besonders bevorzugt Alkyloxychlorborane mit Y = Cl, Br und R<sup>3</sup>, R<sup>3'</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkoxy- oder Phenyloxy-Resten.

[0018] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel (V)



mit einem Elementhalogenid oder einem organischen Säurehalogenid.

[0019] Dabei entsteht eine Verbindung der allgemeinen Formel (IV)



[0020] Dabei stellen jeweils unabhängig R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen Rest N(R')(R'') oder einen Rest OR' dar, worin R' und R' unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellen, und X Halogen bedeutet.

[0021] Bevorzugt bedeuten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander entweder Wasserstoff oder Halogen.

[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Zwischenprodukte  $(R)_3Si-C(R^1)(R^2)-B(OR')(OR'')$  ohne vorhergehende Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch mit Elementchloriden oder organischen Säurehalogeniden und insbesondere mit Bortrihalogeniden zu



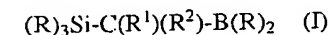
umgesetzt, was den präparativen Aufwand erheblich reduziert.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Grignard-Reaktion unter Anwendung des Verdünnungsprinzips bei Temperaturen unterhalb 50°C in einem aprotischen, organischen Lösemittel, das ein acyclischer oder cyclischer Ether oder ein C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Alkan sein kann, durchgeführt.

[0024] Zur Isolierung der reinen Substanzen wird das Lösemittel destillativ entfernt und das Produkt entweder bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert oder durch Umkristallisation gereinigt. Andere Reinigungsmethoden, wie z. B. die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) können ebenfalls verwendet werden.

[0025] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sind z. B. auch Silylalkylborane der Formel (I) zugänglich, die nicht nach dem Verfahren der WO 98/45302 hergestellt werden können.

[0026] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Silylalkylborane der Formel (I)



worin R jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, N(R')(R'') oder OR' bedeutet, worin R' und R'' jeweils unabhängig Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellt, und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig Wasserstoff, Halogen, N(R')(R'') oder OR' bedeutet, worin R' und R'' jeweils unabhängig Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellen.

[0027] Bevorzugt sind für jedes Auftreten unabhängig R C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Vinyl, Phenyl, Wasserstoff, Halogen, Organylaminogruppen N(R')(R''), Organloxygruppen OR' mit R', R" unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Vinyl, Phenyl oder Wasserstoff und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eines seiner Isotope oder Halogen.

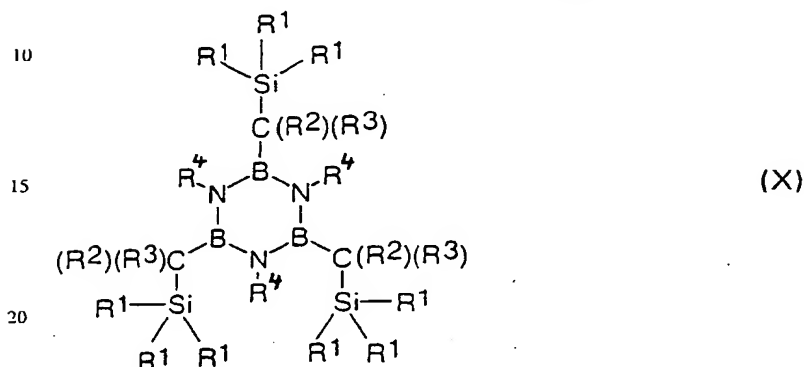
[0028] Bevorzugt wird Silylalkylboran der Formel (I), wobei wenigstens einer der Reste R Methyl oder/und Cl darstellt. Ebenso bevorzugt wird, dass R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils Wasserstoff sind.

[0029] Besonders bevorzugt sind R für jedes Auftreten unabhängig Cl und/oder CH<sub>3</sub> sowie R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> = H.

[0030] Mit Einkomponentenvorläufern dieses Typs, bei denen Bor und Silicium über eine Brücke C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>) verknüpft sind, lassen sich Polymere herstellen, bei denen Kohlenstoff unabhängig vom Vernetzungsgrad bereits ein fester Bestandteil des Polymers ist. Damit ist der Einbau von Kohlenstoff in das keramische Netzwerk begünstigt und die Abspal-

lung flüchtiger kohlenstoffhaltiger Verbindungen während der Pyrolyse wird drastisch reduziert. Der C-Anteil in der Keramik läßt sich durch die Wahl eines geeigneten Vernetzungsreagens in weiten Grenzen variieren, wodurch das Eigenschaftsspektrum der Keramiken gezielt den Anforderungen angepasst werden kann. Auf diese Weise hergestellte Keramiken besitzen ausgezeichnete Hochtemperatur- und Oxidationsbeständigkeiten.

- [0031] Die als Ausgangsprodukte eingesetzten Silane sind wie die Bortrihalogenide kommerziell erhältlich. Das eingesetzte Boran kann gemäß J. Chem. Soc. (1957) 501-505 aus kommerziell erhältlichen Boranen hergestellt werden.
- [0032] Die Erfindung betrifft weiterhin Silylalkylborazine mit der Formel (X):



worin  $\text{R}^1$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,  $\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$  oder  $\text{OR}'$  bedeutet, worin  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  jeweils unabhängig Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellt, und  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  jeweils unabhängig Wasserstoff, Halogen,  $\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$  oder  $\text{OR}'$  bedeuten, worin  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  jeweils unabhängig Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellen und  $\text{R}^4$  jeweils unabhängig  $\text{R}^1$ ,  $\text{Sn}(\text{R}^*)_3$  oder  $\text{Si}(\text{R}^*)_3$  darstellt, worin  $\text{R}^*$  jeweils unabhängig  $\text{R}^2$  oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet.

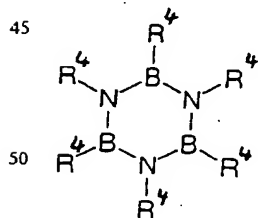
- [0033] Die in den vorliegenden Silylalkylborazinen bevorzugten bzw. besonders bevorzugten Reste entsprechen den hierin für die Silylalkylborane als bevorzugt angegebenen Resten.

[0034] Die erfindungsgemäßen Silylalkylborazine eignen sich besonders als Vorläuferverbindungen und führen nach Polymerisation und Pyrolyse der Polymere zu neuen amorphen Si/B/N/C-Keramiken mit verbesserten, bisher in diesem System unerreichten, Hochtemperatur- und Oxidationsbeständigkeiten. Diese neuen Keramiken zeigen praktisch keinen Massenverlust bis mindestens 2000°C oder/und sind in reinem Sauerstoff bis mindestens 1400°C oxidationsstabil.

- [0035] Die erfindungsgemäßen Silylalkylborane können mit Aminen des Typs  $\text{N}(\text{R}^4)_3$  oder den entsprechenden Ammoniumsalzen  $\text{HN}(\text{R}^4)_3^+ \text{A}^-$  zu den beschriebenen Silylalkylborazinen umgesetzt werden, wobei  $\text{R}^4$  jeweils unabhängig die oben angegebenen Bedeutungen hat. A stellt ein beliebiges Anion dar und ist insbesondere ein Halogenid, wie etwa  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  oder  $\text{I}^-$ , eine  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gruppe, eine  $\text{NO}_3^-$ -Gruppe oder ein Nitrit, Chlorat, Perchlorat, Carbamat, Tartrat, Phosphat, Pentaborat, Chromat, Citrat, Hydrogencitrat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Triflat, Acetat oder Benzoat. Bevorzugt ist  $\text{A}^-$  ein Halogenid, besonders bevorzugt Chlorid.

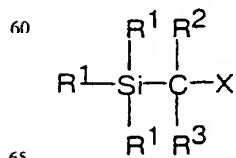
[0036] Die Umsetzung der Silylalkylborane mit den Aminen bzw. Ammoniumsalzen erfolgt bevorzugt mit oder ohne Lösemittel bei Temperaturen zwischen -100°C und 200°C, mehr bevorzugt bei Temperaturen zwischen 20°C und 50°C.

[0037] Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der Silylalkylborazine geht von Borazinen des Typs



aus, worin  $\text{R}^4$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,  $\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$ ,  $\text{OR}'$ , worin  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  jeweils unabhängig Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellen,  $\text{Sn}(\text{R}^*)_3$  oder  $\text{Si}(\text{R}^*)_3$  darstellt, worin  $\text{R}^*$  jeweils unabhängig dieselben Bedeutungen wie  $\text{R}$  hat.

[0038] Diese Borazine werden in Gegenwart einer geeigneten Kombination aus Katalysator, Base und Säurefänger (z. B. ein Zeolith) mit Silanen des Typs



umgesetzt, worin  $\text{R}^1$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,  $\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$  oder  $\text{OR}'$  bedeutet, worin  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  jeweils unabhängig Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellt, und  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  jeweils unabhängig Wasserstoff, Halogen,  $\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$  oder  $\text{OR}'$  be-

deutet, worin R' und R'' jeweils unabhängig Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellen. X bedeutet Wasserstoff, Halogen,  $\text{Sn}(\text{R}^*)_3$  oder  $\text{Si}(\text{R}^*)_3$  worin R\* jeweils unabhängig dieselben Bedeutungen wie R bei den Silylalkylborazinen hat.

[0039] Besonders bevorzugt wird bei dieser Umsetzung ein Borazin eingesetzt, bei dem R<sup>4</sup> am Bor Halogen darstellt und R<sup>4</sup> am Stickstoff Wasserstoff darstellt und ein Silan einsetzt, bei dem X = Wasserstoff.

[0040] Gegenstand der Erfindung sind zudem Oligo- und Polyborocarbosilazane erhältlich aus den erfindungsgemäßen molekularen Silylalkylboranen oder Silylalkylborazinen, dadurch gekennzeichnet, dass in erster Koordinationssphäre jedes Siliciumatom mindestens ein Kohlenstoffatom aufweist und dieses an ein Boratom gebunden ist, wobei dieses Boratom zusätzlich noch an zwei Stickstoffatome gebunden ist.

[0041] Gegenstand der Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Oligo- oder Polyborocarbosilazans, bei dem ein Silylalkylboran der Formel (I) oder ein Silylalkylborazin der Formel (X) mit einer Verbindung  $\text{R}'\text{R}''\text{NH}$ , worin R', R'' jeweils unabhängig Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellt, bei Temperaturen von -100°C bis 300°C umgesetzt wird.

[0042] Bevorzugt wird das erfindungsgemäße molekulare Silylalkylboran oder Silylalkylborazin mit mindestens der n-fachen molaren Menge, insbesondere mit mindestens der 2n-fachen molaren Menge, wobei n die Zahl der vernetzungsfähigen Stellen im Molekül bedeutet, mehr bevorzugt einem Überschuss Ammoniak und/oder einem Organylamin der Formel  $\text{H}_2\text{NR}$  oder  $\text{HNR}_2$  mit  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl, Vinyl oder Phenyl pro Mol Silylalkylboran mit oder ohne Lösemittel bei Temperaturen zwischen -100 und 300°C umgesetzt.

[0043] Die Oligo- oder Polyborocarbosilazane können aus den Vorläuferverbindungen, insbesondere den oben genannten Silylalkylboranen oder Silylalkylborazinen auch durch direkte Polymerisation der Einkomponentenvorläufer, insbesondere durch Polykondensation bei Temperaturen zwischen -100°C und 500°C gebildet werden. Die Verwendung von Ammoniak oder/und Aminen ist bei der direkten Polymerisation nicht erforderlich.

[0044] Gegenstand der Erfindung ist zudem ein Verfahren, womit die rheologischen Eigenschaften der Oligo- oder Polyborocarbosilazane, die in Form von flüssigen, zähflüssigen oder festen, zum Teil löslichen und schmelzbaren Polymeren anfallen, mit Ammoniak oder durch Temperaturbehandlung eingestellt werden können. Durch die Art der Polymerbildung kann der Vernetzungsgrad der Oligo- oder Polyborocarbosilazane eingestellt werden. Bei Verwendung von Ammoniak oder Aminen entstehen hoch quervernetzte Strukturen, während bei der direkten Polymerisation durch Temperaturbehandlung, z. B. bei  $\leq 500^\circ\text{C}$ , bevorzugt bei  $\leq 300^\circ\text{C}$  überwiegend lineare Strukturen erhalten werden. Somit können Oligo- bzw. Polyborocarbosilazane mit unterschiedlichen, gewünschten rheologischen Eigenschaften gezielt hergestellt werden bzw. die rheologischen Eigenschaften von Oligo- oder Polyborocarbosilazanen durch eine entsprechende Nachbehandlung modifiziert werden.

[0045] Die Oligo- oder Polyborocarbosilazane fallen in Form von flüssigen, zähflüssigen oder festen, zum Teil löslichen und schmelzbaren Polymeren an, die verschiedenen Formgebungsverfahren unterzogen werden können, z. B. Formgießen, Verspinnen zu Fasern, Ziehen von Folien, Herstellung von Beschichtungen durch verschiedene Beschichtungsverfahren wie Tauch- ("Dip-Coating") oder Fliehkraftbeschichtungen ("SpinCoating"), bevor diese beispielsweise zu Siliciumborcarbidnitridkeramiken umgesetzt werden.

[0046] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Siliciumborcarbidnitridkeramik, bei dem man ein erfindungsgemäßes Oligo- oder Polyborocarbosilazan mit dem Strukturelement  $\text{Si-C-B}(\text{N})_2$  oder ein Silylalkylboran der Formel (I) oder ein Silylalkylborazin der Formel (X) in einer inerten oder einer Ammoniak-haltigen Atmosphäre bei Temperaturen zwischen -200°C und +2000°C pyrolysiert und anschließend in einer inerten oder Ammoniak-haltigen Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 800°C und 2000°C calciniert.

[0047] Die inerte Atmosphäre kann ausgewählt werden aus einer Edelgasatmosphäre, beispielsweise einer Argon- oder Heliumatmosphäre, einer Stickstoffatmosphäre oder einer Atmosphäre aus einem anderen Inertgas, welches unter den Reaktionsbedingungen zwischen 800°C und 1700°C nicht mit den Reaktionspartnern reagiert.

[0048] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Oligo- oder Polyborocarbosilazane mehrere Stunden bei Temperaturen zwischen 30 und 1000°C getempert. Anschließend werden diese vorzugsweise zur Entfernung von Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 1200 und 1600°C, mit bevorzugten Aufheizraten von 1-100 K/min. in Stickstoff- oder Argonatmosphäre calciniert.

[0049] Gegenstand der Erfindung sind außerdem durch das oben beschriebene Verfahren hergestellte Siliciumborcarbidnitridkeramiken aus den erfindungsgemäßen Oligo- oder Polyborocarbosilazanen.

[0050] Bevorzugt enthalten diese Keramiken das  $\text{N-Si-C-B-N}$ -Strukturelement. Die erfindungsgemäßen Keramiken können bei der Pyrolyse sowohl kristallin als auch amorph anfallen. Bevorzugt handelt es sich um ein Siliciumborcarbidnitridpulver. Wegen der besonders vorteilhaften Eigenschaften werden Keramiken bevorzugt, bei denen die Elemente N, Si, C und B zu mehr als 93 Gew.-% enthalten sind.

[0051] Die Kristallisation des amorphen Materials zu einer Kompositkeramik mit mindestens einem der Materialien  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN, C und  $\text{B}_4\text{C}$  kann durch Auslagern bei einer Temperatur größer als 1400°C erfolgen. In einer solchen Kompositkeramik sind die Bestandteile im Nanometermaßstab im Wesentlichen völlig homogen verteilt, liegen also in monodisperser Verteilung vor. Die erfindungsgemäßen Kompositkeramiken zeichnen sich insbesondere durch ihre hohe Temperaturbeständigkeit aus und können ganz oder teilweise kristallin, insbesondere als Pulver vorliegen.

[0052] Die Oligo- oder Polyborocarbosilazane, Keramiken und Kompositkeramiken können zur Herstellung von keramischen Pulvern, keramischen Beschichtungen, keramischen Formkörpern, keramischen Folien, keramischen Fasern oder keramischen Mikrostrukturen verwendet werden.

[0053] Die erfindungsgemäßen Silylalkylborane, Oligo- und Polyborocarbosilazane können in einer chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) oder physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) eingesetzt werden. Durch die Beschichtung von Substraten mittels CVD oder PVD können keramische Überzüge oder Beschichtungen hergestellt werden. Die Gasphasenabscheidung kann dabei wie im Stand der Technik beschrieben durchgeführt werden (siehe z. B. DE 196 35 848).

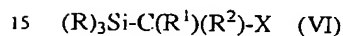
[0054] Mikrostrukturen können beispielsweise durch Spritzguss oder lithographische Verfahren erzeugt werden. Die

Keramiken eignen sich zur Herstellung von Verbundwerkstoffen. Besonders bevorzugt werden die Keramiken in Form von Fasern hergestellt, aus denen beispielsweise Gewebe beziehungsweise Geflechte angefertigt werden, die als Füllstoffe zur Erhöhung der Festigkeit oder Zähigkeit für andere Keramiken eingesetzt werden können.

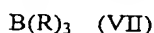
- [0055] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I)



- 10 worin jeweils unabhängig voneinander R einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen, Wasserstoff, Halogen, N(R')(R'') oder O(R') darstellt, wobei R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen bedeuten und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen bedeuten. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Silan der allgemeinen Formel (VI)

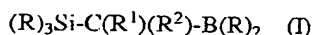


worin X Wasserstoff, Halogen oder Silylreste bedeuten, mit einem Boran der allgemeinen Formel (VII)

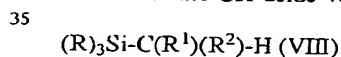


- 20 in Gegenwart einer geeigneten Kombination aus Katalysator, Base und Säurefänger umgesetzt, worin R jeweils unabhängig voneinander einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen, Wasserstoff, Halogen, N(R')(R'') oder O(R') darstellt, wobei R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen bedeuten.

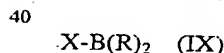
- 25 [0056] Noch ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I)



- 30 worin jeweils unabhängig voneinander R einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen, Wasserstoff, Halogen, N(R')(R'') oder O(R') darstellt, wobei R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen bedeuten und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen bedeuten, dadurch gekennzeichnet dass man eine CH-acide Verbindung der allgemeinen Formel (VIII)



in Gegenwart einer geeigneten Kombination aus Katalysator, Base und Säurefänger umgesetzt mit einem Boran der allgemeinen Formel (IX)



wobei R wie oben definiert ist und X Halogen, NR'R'' oder OR' darstellt, wobei R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet.

- 45 [0057] Als Säurefänger kann bei beiden oben genannten Verfahren insbesondere ein anorganischer Ionentauscher oder ein Zeolith eingesetzt werden.

[0058] Nachfolgend wird die Erfindung anhand einiger Beispiele erläutert:

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1

##### Darstellung von (Trichlorsilyl)(dichlorboryl)methan

##### Reaktionsgleichungen

- 55 1)  $Cl_3Si-CH_2-Cl + Mg \rightarrow Cl_3Si-CH_2-MgCl$   
 2)  $Cl_3Si-CH_2-MgCl + Cl-B(OC_2H_5)_2 \rightarrow Cl_3Si-CH_2-B(OC_2H_5)_2 + MgCl_2$   
 3)  $Cl_3Si-CH_2-B(OC_2H_5)_2 + 2BCl_3 \rightarrow Cl_3Si-CH_2-BCl_2 + 2Cl_2B(OC_2H_5)$   
 60  $3Cl_2B(OC_2H_5) \rightarrow 3C_2H_5Cl + BCl_3 + B_2O_3$  [Kat.:  $AlCl_3$ ]  
 Chlormethyltrichlorsilan: 201 mmol, 36,9 g  
 Magnesium: 288 mmol, 7,0 g  
 Bis(ethoxy)chlorboran: 224 mmol, 23,3 g  
 Bortrichlorid: 488 mmol, 57,2 g  
 65 Aluminiumtrichlorid: 19 mmol, 0,5 g

[0059] 7,0 g Magnesiumpulver werden in 150 ml abs. Diethylether suspendiert. Durch Zugabe einiger Tropfen Chlormethyltrichlorsilan und gegebenenfalls leichtes Erwärmen wird die Reaktion gestartet. Zu dieser Suspension wird bei

15°C eine Lösung von 36,9 g Chlormethyltrichlorsilan in 200 ml Diethylether zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wird die Reaktionsmischung auf -78°C gekühlt und 23,3 g Bis(ethoxy)chlorboran werden in einem Guss zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt, das entstandene Magnesiumchlorid abfiltriert und das Filtrat vom Lösemittel befreit. Auf den Rückstand werden bei -78°C 57,2 g Bortrichlorid und mit 0,5 g Aluminiumtrichlorid das Nebenprodukt Ethoxydichlorboran katalytisch zersetzt. Alle flüchtigen Produkte werden in einer Kühlfalle gesammelt und fraktioniert destilliert.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1,62. - <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 58,61. - <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 30,53 (d). - <sup>29</sup>Si-NMR (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3,13.

### Beispiel 2

#### Darstellung von (Dichlormethylsilyl)(dichlorboryl)methan

#### Reaktionsgleichungen

- 1)  $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Cl} + \text{Mg} \rightarrow \text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{CH}_2-\text{MgCl}$
  - 2)  $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{CH}_2-\text{MgCl} + \text{Cl}-\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{CH}_2-\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{MgCl}_2$
  - 3)  $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{CH}_2-\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{BCl}_3 \rightarrow \text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{CH}_2-\text{BCl}_2 + 2\text{Cl}_2\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)$
- $3\text{Cl}_2\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5) \rightarrow 3\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{BCl}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$  [Kat:  $\text{AlCl}_3$ ]
- Chlormethylmethyldichlorsilan: 197 mmol, 32,3 g  
 Magnesium: 288 mmol, 7,0 g  
 Bis(ethoxy)chlorboran: 224 mmol, 23,3 g  
 Bortrichlorid: 488 mmol, 57,2 g  
 Aluminiumtrichlorid: 19 mmol, 0,5 g

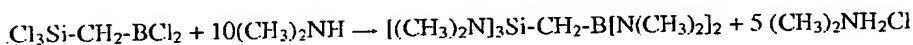
[0060] 7,0 g Magnesiumpulver werden in 150 ml abs. Diethylether suspendiert. Durch Zugabe einiger Tropfen Chlormethylmethyldichlorsilan und gegebenenfalls leichtes Erwärmen wird die Reaktion gestartet. Zu dieser Suspension wird bei 15°C eine Lösung von 32,3 g Chlormethylmethyldichlorsilan in 200 ml Diethylether zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wird die Reaktionsmischung auf -78°C gekühlt und 23,3 g Bis(ethoxy)chlorboran werden in einem Guss zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt, das entstandene Magnesiumchlorid abfiltriert und das Filtrat vom Lösemittel befreit. Auf den Rückstand werden bei -78°C 57,2 g Bortrichlorid kondensiert. Zur Entfernung von überschüssigem Bortrichlorid wird die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und mit 0,5 g Aluminiumtrichlorid das Nebenprodukt Ethoxydichlorboran katalytisch zersetzt. Alle flüchtigen Produkte werden in einer Kühlfalle gesammelt und fraktioniert destilliert.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1,47 (CH<sub>2</sub>); 0,47 (CH<sub>3</sub>). - <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 58,61. - <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 29,28 (d). - <sup>29</sup>Si-NMR (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 23,85.

### Beispiel 3

#### Darstellung von Tris(dimethylamino)silyl-bis(dimethylamino)boryl-methan

#### Reaktionsgleichung



(Trichlorsilyl)(dichlorboryl)methan: 75 mmol, 17,3 g  
 Dimethylamin: 3810 mmol, 171,8 g

[0061] Zu einer Lösung aus 171,8 g Dimethylamin in 200 ml abs. Hexan wird eine Lösung aus 17,3 g (Trichlorsilyl)(dichlorboryl)methan in 200 ml abs. Hexan zugetropft. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird das entstandene Dimethylaminhydrochlorid abfiltriert, das Filtrat vom Lösemittel befreit und der Rückstand fraktionierend destilliert.

<sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2,45 (SiNCH<sub>3</sub>); 2,50 (BNCH<sub>3</sub>).

### Beispiel 4

#### Reaktion von (Trichlorsilyl)(dichlorboryl)methan mit Monomethylamin

(Trichlorsilyl)(dichlorboryl)methan: 37 mmol, 8,5 g  
 Dimethylamin: 1722 mmol, 53,5 g

[0062] Zu einer Lösung aus 53,5 g Dimethylamin in 120 ml abs. Hexan wird eine Lösung aus 8,5 g (Trichlorsilyl)(dichlorboryl)methan in 120 ml abs. Hexan zugetropft. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird das entstandene Monomethylaminhydrochlorid abfiltriert und das Filtrat vom Lösemittel befreit. Das Polyborocarbosilazan verbleibt als klarer zähflüssiger Rückstand.

## Beispiel 5

Reaktion von Tris(dimethylamino)silylbis(dimethylamino)borylmethan mit Ammoniak

- 5 (Trichlorsilyl)(dichlorboryl)methan: 32 mmol, 8,7 g  
 Ammoniak: 5000 mmol, 85,0 g  
 [0063] 8,7 g Tris(dimethylamino)silyl/bis(dimethylamino)boryl/methan werden bei  $-50^{\circ}\text{C}$  in 85,0 g Ammoniak für 48 h gerührt. Nach Abdestillieren des Ammoniaks verbleibt das Polyborocarbosilazan als weißer fester Rückstand.

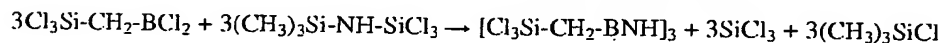
10

## Beispiel 6

Darstellung von B,B',B''-(Trichlorsilylmethyl)borazin

## Reaktionsgleichungen

15



(Trichlorsilyl)(dichlorboryl)methan: 36 mmol, 8,4 g

(Trichlorsilyl)(trimethylsilyl)amin: 50 mmol, 11,2 g

20

[0064] Zu einer Lösung aus 11,2 g (Trichlorsilyl)(trimethylsilyl)amin in 50 ml Hexan wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung aus 8,4 g (Trichlorsilyl)(dichlorboryl)methan in 20 ml Hexan zugetropft. Nach 18 h Reaktionszeit werden alle flüchtigen Komponenten bei 10 mbar abdestilliert und der Rückstand aus Dichlormethan umkristallisiert.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0,61$  ( $\text{CH}_2$ ); 4,50 (NH). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 16,98$ . -  $^{11}\text{B-NMR}$  (96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 32,74$ .

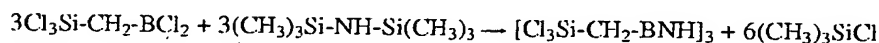
25

## Beispiel 7

Darstellung von B,B',B''-(Trichlorsilylmethyl)borazin

## Reaktionsgleichungen

30



(Trichlorsilyl)(dichlorboryl)methan: 43 mmol, 9,9 g

35 Hexamethyldisilazan: 45 mmol, 7,3 g

[0065] Zu 9,9 g (Trichlorsilyl)(dichlorboryl)methan werden unter Rühren bei Raumtemperatur 7,3 g Hexamethyldisilazan zugetropft. Nach 12 h werden alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum abdestilliert und der Rückstand aus Dichlormethan umkristallisiert.

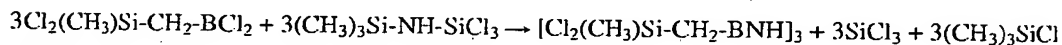
40

## Beispiel 8

Darstellung von B,B',B''-(Methyldichlorsilylmethyl)borazin

## Reaktionsgleichungen

45



(Methyldichlorsilyl)(dichlorboryl)methan: 62 mmol, 13,0 g

(Trichlorsilyl)(trimethylsilyl)amin: 69 mmol, 15,4 g

50

[0066] Zu einer Lösung aus 15,4 g (Trichlorsilyl)(trimethylsilyl)amin in 70 ml Hexan wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung aus 13,0 g (Methyldichlorsilyl)(dichlorboryl)methan in 30 ml Hexan zugetropft. Nach 18 h Reaktionszeit werden alle flüchtigen Komponenten bei 10 mbar abdestilliert und der Rückstand aus Dichlormethan umkristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0,48$  ( $\text{CH}_3$ ); 0,49 ( $\text{CH}_2$ ); 4,53 (NH). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6,84$  ( $\text{CH}_3$ ); 14,68 ( $\text{CH}_2$ ). -  $^{11}\text{B-NMR}$  (96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 33,60$ .

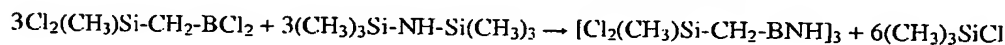
55

## Beispiel 9

Darstellung von B,B',B''-(Methyldichlorsilylmethyl)borazin

60

## Reaktionsgleichungen



65 (Methyldichlorsilyl)(dichlorboryl)methan: 55 mmol, 11,5 g

Hexamethyldisilazan: 61 mmol, 9,8 g

[0067] Zu 11,5 g (Methyldichlorsilyl)(dichlorboryl)methan werden unter Rühren bei Raumtemperatur 9,8 g Hexamethyldisilazan zugetropft. Nach 12 h werden alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum abdestilliert und der Rück-



stand aus Dichlormethan umkristallisiert.

### Beispiel 10

Reaktion von B,B',B''-(Trichlorsilylmethyl)borazin mit Monomethylamin

B,B',B''-(Trichlorsilylmethyl)borazin: 26 mmol, 12,0 g

Dimethylamin: 1500 mmol, 46,6 g

[0068] Zu einer Lösung aus 53,5 g Dimethylamin in 120 ml abs. Hexan wird eine Lösung aus 8,5 g (Trichlorsilyl)(dichlorboryl)methan in 120 ml abs. Hexan zuge tropft. Nach erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird das entstandene Monomethylaminhydrochlorid abfiltriert und das Filtrat vom Lösemittel befreit. Das Polyborocarbosi-lazan verbleibt als klarer zähflüssiger Rückstand.

### Beispiel 11

Reaktion von B,B',B''-(Methyldichlorsilylmethyl)borazin mit Monomethylamin

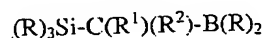
B,B',B''-(Methyldichlorsilylmethyl)borazin: 22 mmol, 11,5 g

Dimethylamin: 1500 mmol, 46,6 g

[0069] Zu einer Lösung aus 53,5 g Dimethylamin in 120 ml abs. Hexan wird eine Lösung aus 8,5 g (Trichlorsilyl)(dichlorboryl)methan in 120 ml abs. Hexan zuge tropft. Nach erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird das entstandene Monomethylaminhydrochlorid abfiltriert und das Filtrat vom Lösemittel befreit. Das Polyborocarbosi-lazan verbleibt als klarer zähflüssiger Rückstand.

### Patentansprüche

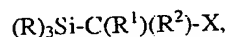
#### 1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I)



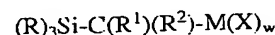
worin R jeweils unabhängig einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen, Wasserstoff, Halogen, NR'R'' oder OR' darstellt, wobei R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen bedeuten und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen, NR'R'' oder OR' darstellen, wobei R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen bedeuten.

**dadurch gekennzeichnet,**

dass man ein Silan der allgemeinen Formel (II)



worin X Halogen bedeutet, mit einem Metall M bei Temperaturen unterhalb 50°C in einem aprotischen organischen Lösemittel zu einem Silan der allgemeinen Formel (III)



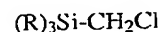
wobei w = 0 ist, wenn M ein einwertiges Metall ist, und wobei w eine ganze Zahl  $\geq 1$  entsprechend der Wertigkeitsstufe von M minus 1 ist, wenn M ein mehrwertiges Metall ist,

umsetzt und die Verbindung der allgemeinen Formel (III) anschließend bei Temperaturen unterhalb 50°C mit einem Boran der allgemeinen Formel



wobei R wie oben definiert ist und Y Halogen, NR'R'' oder OR' darstellt, wobei R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet, umgesetzt.

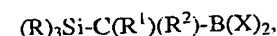
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Chlormethyl-Silanverbindung der Formel



wobei R jeweils unabhängig die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben kann, in einer Grignard-Reaktion mit Magnesium-Pulver metalliert wird und anschließend mit dem Halogenboran umgesetzt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan der allgemeinen Formel (III) mit mindestens einem Alkyloxychlorboran XB(R<sup>3</sup>)(R<sup>3</sup>) umgesetzt wird, worin X Cl bedeutet und R<sup>3</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander einen C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy- oder Phenylrest darstellen.

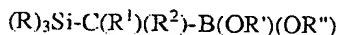
4. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel (IV)



worin jeweils unabhängig R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, einen Kohlenwasserstoff-

rest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen Rest  $N(R')(R'')$  oder einen Rest  $OR'$  darstellt, worin  $R''$  und  $R'$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellen, und  $X$  Halogen bedeutet, dadurch gekennzeichnet,

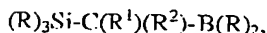
dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel (V)



mit einem Elementhalogenid oder einem organischen Säurehalogenid umsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen bedeuten.

6. Molekulares Silylalkylboran der allgemeinen Formel (I)

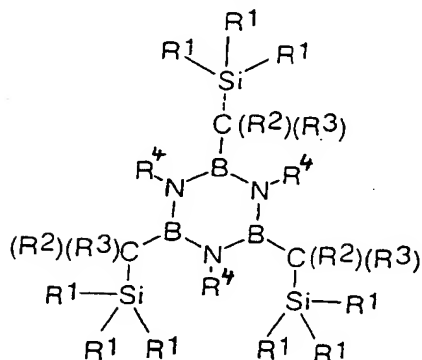


worin  $R$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,  $N(R')(R'')$  oder  $OR'$  bedeutet, worin  $R'$  und  $R''$  jeweils unabhängig Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellt, und  $R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig Wasserstoff, Halogen,  $N(R')(R'')$  oder  $OR'$  bedeutet, worin  $R'$  und  $R''$  jeweils unabhängig Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellen.

7. Molekulares Silylalkylboran nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens einer der Reste  $R$  Methyl oder/und Cl darstellt.

8. Molekulares Silylalkylboran nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1$  und  $R^2$  jeweils Wasserstoff sind.

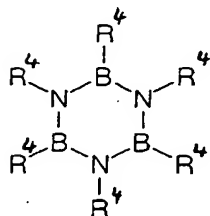
9. Silylalkylborazin mit der Formel (X)



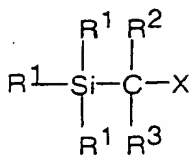
worin  $R^1$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,  $N(R')(R'')$  oder  $OR'$  bedeutet, worin  $R'$  und  $R''$  jeweils unabhängig Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellt, und  $R^2$  und  $R^3$  jeweils unabhängig Wasserstoff, Halogen,  $N(R')(R'')$  oder  $OR'$  bedeuten, worin  $R'$  und  $R''$  jeweils unabhängig Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellen und  $R^4$   $R^1$ ,  $Sn(R^*)_3$  oder  $Si(R^*)_3$  bedeutet, worin  $R^*$  jeweils unabhängig  $R^2$  oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet.

10. Verfahren zur Herstellung eines Silylalkylborazins nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Silylalkylboran der Formel (I), wie in einem der Ansprüche 6 bis 8 definiert, mit einem Amin  $N(R^4)_3$  oder einem Ammoniumsalz  $HN(R^4)_3^+$ , worin  $R^4$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und  $A^-$  ein Anion darstellt, umsetzt.

11. Verfahren zur Herstellung eines Silylalkylborazins nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Borazin der Formel (XI)



worin  $R^4$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,  $N(R')(R'')$ ,  $OR'$ , worin  $R'$  und  $R''$  jeweils unabhängig Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellen,  $Sn(R^*)_3$  oder  $Si(R^*)_3$  darstellt, worin  $R^*$  jeweils unabhängig dieselben Bedeutungen wie für  $R$  in Anspruch 1 angegeben hat, mit Silanen des Typs



umgesetzt, worin R<sup>1</sup> jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, N(R')(R'') oder OR' bedeutet, worin R' und R'' jeweils unabhängig Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellt, und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils unabhängig Wasserstoff, Halogen, N(R')(R'') oder OR' bedeutet, worin R' und R'' jeweils unabhängig Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellen und X Wasserstoff, Halogen, Sn(R\*)<sub>3</sub> oder Si(R\*)<sub>3</sub> bedeutet, worin R\* jeweils unabhängig dieselben Bedeutungen wie R hat.

12. Oligo- oder Polyborocarbosilazan, erhältlich aus einer Verbindung der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8 oder einer Verbindung der Formel (X) gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es das Strukturmerkmal

Si-C-B-N

|

N

aufweist.

13. Verfahren zur Herstellung eines Oligo- oder Polyborocarbosilazans nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Silylalkylboran, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, oder ein Silylalkylboran nach einem der Ansprüche 6 bis 8 oder ein Silylalkylborazin nach Anspruch 9 mit einer Verbindung R'R''NH, worin R', R'' jeweils unabhängig Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellt, bei Temperaturen von -100°C bis 300°C umsetzt.

14. Verfahren zur Herstellung einer Siliciumborcarbidnitridkeramik, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Oligo- oder Polyborocarbosilazan nach Anspruch 12 oder ein Silylalkylboran der Formel (I), erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder ein Silylalkylborazin nach Anspruch 9, in einer inerten oder einer Ammoniak-haltigen Atmosphäre bei Temperaturen zwischen -200°C und +2000°C pyrolysiert und anschließend in einer inerten oder Ammoniak-haltigen Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 800°C und 2000°C calciniert.

15. Siliciumborcarbidnitridkeramik, erhältlich mit einem Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass in der Keramik N-Si-C-B-N-Struktureinheiten vorliegen.

16. Keramik nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine amorphe Keramik handelt.

17. Keramik nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Elemente N, Si, C und B zu mehr als 93 Gew.-% enthalten sind.

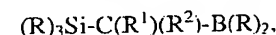
18. Verfahren zur Herstellung einer Kompositkeramik aus mindestens einer der Komponenten SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN, C und B<sub>4</sub>C, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Siliciumborcarbidnitridkeramik nach einem der Ansprüche 15 bis 17 bei Temperaturen größer als 1400°C auslagert.

19. Kompositkeramik, erhältlich durch ein Verfahren nach Anspruch 15 durch Kristallisation einer Siliciumborcarbidnitridkeramik nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN, C oder/und B<sub>4</sub>C in molekulardisperser Verteilung vorliegen.

20. Kompositkeramik nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine zumindest teilweise kristalline Keramik handelt.

21. Verwendung von Oligo- oder Polyborocarbosilazanen nach Anspruch 12, von Siliciumborcarbidnitridkeramiken nach Anspruch 15 bis 17 oder von Kompositkeramiken nach Anspruch 19 oder 20 zur Herstellung von keramischen Pulvern, keramischen Beschichtungen, keramischen Formkörpern, keramischen Folien, keramischen Fasern oder keramischen Mikrostrukturen.

22. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I)



worin jeweils unabhängig voneinander R einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen, Wasserstoff, Halogen, N(R')(R'') oder O(R') darstellt, wobei R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen bedeuten und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Silan der allgemeinen Formel (VI)



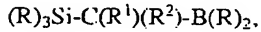
worin X Wasserstoff, Halogen oder Silylreste bedeuten, mit einem Boran der allgemeinen Formel (VII)



in Gegenwart einer geeigneten Kombination aus Katalysator, Base und Säurefänger umgesetzt, worin R jeweils unabhängig voneinander einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen, Wasserstoff, Halogen, N(R')(R'') oder O(R')

darstellt, wobei R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen bedeuten.

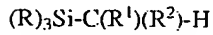
23. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I)



worin jeweils unabhängig voneinander R einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen, Wasserstoff, Halogen, N(R')(R'') oder O(R') darstellt, wobei R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen bedeuten und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen bedeuten,

dadurch gekennzeichnet

dass man eine CH-acide Verbindung der allgemeinen Formel (VIII)



in Gegenwart einer geeigneten Kombination aus Katalysator, Base und Säurefänger umgesetzt mit einem Boran der allgemeinen Formel (IX)



wobei R wie oben definiert ist und Y Halogen, NR'R'' oder OR' darstellt, wobei R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet.

24. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23, wobei als Säurefänger ein anorganischer Ionentauscher oder ein Zeolith verwendet wird.